

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-247721

(P2001-247721A)

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
// (C 0 8 L 21/00 9:00)		(C 0 8 L 21/00 9:00)	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)			
(21)出願番号	特願2000-57053(P2000-57053)	(71)出願人	000103518 オーツタイヤ株式会社 大阪府泉大津市河原町9番1号
(22)出願日	平成12年3月2日(2000.3.2)	(72)発明者	太田 博己 大阪府泉大津市河原町9-1
		(74)代理人	100064746 弁理士 深見 久郎 (外2名)
		Fターム(参考)	4J002 AC011 AC032 AC061 AC081 BB151 DA036 GN01

(54)【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 乗用車用空気入りタイヤおよびトラック・バス用空気入りタイヤの低発熱性と耐摩耗性を同時に向上したタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 シス含量を95重量%以上含みMw/Mnが3.5~6.0であるポリブタジエンゴムを3~30重量部含むゴム成分100重量部に、次の特性を有するカーボンブラックを5~80重量部配合したタイヤトレッド用ゴム組成物。(1) N₂SAが130~150 m²/g、(2) 沃素吸着量 (IA) が120~130 mg/g、(3) N₂SA/IAが1.00~1.25、(4) 比着色力が120以上、(5) Dstが60~90 nm、(6) ΔDstが40~60 nm。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリブタジエンゴムを3〜30重量部含むゴム成分100重量部に対して、カーボンブラックを5〜80重量部配合したタイヤトレッド用ゴム組成物において、

(1) 前記ポリブタジエンゴムはシス含量が95重量%以上で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが3.5〜6.0であり、

(2) 前記カーボンブラックは窒素吸着比表面積(N₂SA)が130〜150m²/g、沃素吸着量(IA)が120〜130mg/g、窒素吸着比表面積(N₂SA)と沃素吸着量(IA)の比N₂SA/IAが1.00〜1.25、比着色力が120以上、ストークスモード径(D_{st})50〜90nm、ストークスモード径の半値幅(ΔD_{st})が30〜60nmであることを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】 粘度(TCP)が90CPS以上である、請求項1記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は乗用車用空気入りタイヤおよび重荷重用空気入りタイヤのトレッド用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりトラック・バス用空気入りタイヤあるいは乗用車用空気入りタイヤの耐摩耗性および高速耐久性は最も重要な特性である。したがってトレッド用ゴム組成物には天然ゴムまたは天然ゴムに少量のシスポリブタジエンゴムを混合してなるゴム成分に粒子径の小さい、すなわち比表面積の大きいカーボンブラックが配合されていた。ここでシスポリブタジエンゴムは耐摩耗性の観点から分岐度の小さいものが採用されているがゴム組成物の加工性が低下する問題があった。一方粒子径の小さいカーボンブラックを使用すると発熱が大きくなり、高速耐久性を損なうという問題があった。

【0003】かかる問題を解決する方法として、たとえば特開平7-118443号公報に開示するように、タイヤトレッド部を厚さ方向に二分割し、キャップゴムとベースゴムの2層で構成することが提案されている。ここで外側のキャップゴムに耐摩耗性の良好なゴム組成物を用い、内側のベースゴムに低発熱性のゴム組成物を用いて、耐摩耗性と低発熱性を同時に満足させようとするものである。しかしかかるキャップゴムとベースゴムの2層構造のトレッドゴムでは製造工程を複雑にするとともに、キャップゴムがある程度摩耗すると使用できなくなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は引張強度等の基本特性を損なうことなく加工性を改善したゴム組成物であり、該ゴム組成物を乗用車用空気入りタイヤおよび

トラック・バス用空気入りタイヤに適用することにより、低発熱性と耐摩耗性を同時に向上したタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はポリブタジエンゴムを3〜30重量部含むゴム成分100重量部に対して、カーボンブラックを5〜80重量部配合したタイヤトレッド用ゴム組成物において、(1)前記ポリブタジエンゴムはシス含量が95重量%以上で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが3.5〜6.0であり、(2)前記カーボンブラックは窒素吸着比表面積(N₂SA)が130〜150m²/g、沃素吸着量(IA)が120〜130mg/g、窒素吸着比表面積(N₂SA)と沃素吸着量(IA)の比N₂SA/IAが1.00〜1.25、比着色力が120以上、ストークスモード径(D_{st})が50〜90nm、ストークスモード径の半値幅(ΔD_{st})が30〜60nmであることを特徴とする前記トレッド用ゴム組成物である。

【0006】本発明のゴム組成物に用いられるポリブタジエンゴムは、シス構造を95重量%以上含み、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが3.5以上である。

【0007】シス構造の含量が95重量%未満の場合、発熱が高くなり高速耐久性が低下する。好ましくはシス含量は97重量%以上である。

【0008】またMw/Mnが3.5未満の場合、分子量分布が狭くなり、ゴム成分への分散あるいはカーボンブラックの分散が悪く加工性を損なうことになる。なお、Mw/Mnが6.0以上になるとヒステリシスロスが大きくなり、タイヤの発熱が激しく、耐破壊特性および耐摩耗性を損なう傾向にあり好ましくない。

【0009】さらに本発明では粘度(TCP)が90CPS以上であることが望ましい。90CPS未満の場合、ゴム分子の分岐度が高くなり引張強度、引裂強度および耐摩耗性等の基本特性が低下する傾向がある。ここで粘度(TCP)は次のようにして測定される。

【0010】試料ゴムをトルエンに5wt%溶液として溶解し、キャノンフェンスケ型動粘度計にて溶液粘度を測定した。粘度(TCP)は次の式で示される。

【0011】粘度(CPS) = T_s × D_s × T_c / 100
ここでT_sは試料溶液流下時間(s)を示す。D_sは試料溶液の密度(g/cm³)を示し25℃では0.866である。またT_sは粘度計定数で次の式で定義される。

【0012】T_c = V_o / (T_o × D_o)

ここでT_oは校正油の流下時間(s)、D_oは校正油の粘度(CPS)、V_oは校正油の密度(g/cm³)を示す。なお校正油として昭和シェル石油(株)製JS200を用いた。

【0013】ポリブタジエンゴムはゴム成分100重量

部に対して3〜30重量部配合される。3重量部以上配合することにより耐摩耗性は向上するが、30重量部を超えると加工性が低下するとともにゴム組成物の剛性が低くなり、さらに発熱が激しくなり高速耐久性が低下することとなる。

【0014】本発明のゴム成分に用いられるポリブタジエン以外のゴムは、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳重合スチレン−ブタジエンゴム、溶液重合スチレン−ブタジエンゴム、エチレン−プロピレン−ジエンゴム等、タイヤに用いられる汎用ゴムが使用できるが、耐摩耗性、耐発熱性および高速耐久性等の観点から天然ゴムおよび/またはポリイソプレンゴムが最も好ましい。

【0015】次に本発明のゴム組成物に配合されるカーボンブラックは、まず窒素吸着比表面積(N_2SA)は $130\sim150\text{ m}^2/\text{g}$ である。 $130\text{ g m}^2/\text{g}$ 未満の場合、高度な耐摩耗性を維持することができなくなり、他方 $150\text{ g m}^2/\text{g}$ を超えるとゴム配合時の粘度が高くなって加工性、実用性に乏しくなる。なお窒素吸着比表面積(N_2SA)はASTM D3037-88に基づいて測定される。

【0016】次に沃素吸着量(IA)は揮発分、トルエン着色透過度などの表面化学性状の特性を示すもので $120\sim130\text{ mg/g}$ の範囲である。 120 mg/g 未満では補強効果が不十分で、耐摩耗性は改善できず、一方 130 mg/g を超えると加工性が低下する。

【0017】ここで沃素吸着量(IA)はJIS K6221(1982)「ゴム用カーボンブラックの試験方法」に基づいて測定される。

【0018】次に窒素吸着比表面積(N_2SA)と沃素吸着量(IA)の比(N_2SA/IA)が $1.00\sim1.25$ の範囲である。これは主に発熱性を抑制する要素となるもので 1.00 未満では発熱性の抑制は不十分で、一方 1.25 を超えると粘度が高くなりすぎる。かかるカーボンブラックの特徴は小さい分子の窒素の吸着量が、より大きい分子の沃素よりも吸着量(吸着比表面積)が大きいので、カーボンブラック表面の凹凸が大きく、活性が高いといえる。したがってカーボンブラックの粒子径を変えずにゴムとの相互作用、すなわち補強効果を高めることができるため、発熱をほとんど上げることなく摩耗性を向上することができる。

【0019】次にカーボンブラックの比着色力は 120 以上である。比着色力は粒子径、凝集体を形成する粒子の数および凝集体分布に関係するメジャーであり、比着色力が 120 未満の場合、低ストラクチャとなり耐摩耗性が悪くなる。なお比着色力はJIS K6221(1982)に従って測定される。

【0020】次にストークスモード径(D_{st})が $50\sim90\text{ nm}$ でストークスモード径の半値幅(ΔD_{st})が $30\sim60\text{ nm}$ である。

【0021】カーボンブラックのストークスモード径(D_{st})およびアグリゲート分布を示す半値幅(ΔD_{st})が大きくなるに従い、ゴム組成物の耐摩耗性が低下する傾向を示す。逆に小さくなると発熱性の抑制効果は減退する。したがって上記範囲の場合配合ゴムの耐摩耗性と低発熱性をバランスよく付与する。

【0022】ここでストークスモード径(D_{st})と半値幅(ΔD_{st})は次の方法で測定する。

【0023】乾燥カーボンブラックを少量の界面活性剤を含む $20\text{ vol}\%$ エタノール水溶液と混合して、カーボンブラックの濃度が 50 mg/l の溶液を作製する。これを超音波で十分に分散させる。ディスク・セントリフュージ装置を回転数 8000 rpm に設定し、 $2\text{ wt}\%$ のグリセリン水溶液よりなるスピンドル液を 10 ml 加える。その後 $20\text{ vol}\%$ のエタノール水溶液よりなる 1 ml のバッファ液を注入する。そしてカーボンブラック分散液 0.5 ml を加えて遠心沈降を開始し、光学的にカーボンブラックアグリゲートのストークス径の分布曲線を記録する。分布曲線における最大頻度のストークス径をストークスモード径 $D_{st}(\text{nm})$ とし、最大頻度の 50% の頻度が得られる大小2点のストークス径の差を半値幅 $\Delta D_{st}(\text{nm})$ とする。なお、カーボンブラックはゴム成分 100 重量部に対して $5\sim80$ 重量部配合される。 5 重量部未満の場合、耐摩耗性が十分でなく、 80 重量部を超えると発熱性が悪くなる。

【0024】なお本発明においては上記成分の他に通常用いられる配合剤、たとえば加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、プロセス油、老化防止剤その他の加工助剤等が適宜添加され得る。

【0025】

【実施例】表1に示す配合内容で加硫促進剤と硫黄を除く原料ゴムおよび配合剤を 1.7 リットルのバンパリーミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを 8 インチのロール機で5分間混練して、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を 160°C で 10 分間プレス加硫して試験片を作製し、各種試験を行なった。得られた物性は表1に示すとおりである。なお表1に用いたポリブタジエンの詳細な仕様は表2に、またカーボンブラックの詳細な仕様は表3に示している。ここで表1で用いた配合剤の詳細は次のとおりである。

【0026】

【表1】

重量部	標準例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
天然ゴム	100	80	80	80	60	80	80	80	70
BR1		20	20						
BR2				20	40	20	20	20	30
カーボン1	50	50							
カーボン2			50		50	50	47		50
カーボン3								50	
カーボン4				50					
酸化亜鉛 注1)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 注2)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 注3)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ワックス 注4)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄 注5)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
促進剤 注6)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
引張特性									
300%モジュラス (Mpa)	14.8	14.0	15.0	17.2	14.2	15.2	14.7	15.5	15.4
破断時強度 (Mpa)	27.2	25.3	27.8	28.1	20.4	27.5	27.2	27.4	22.8
破断時伸び (%)	520	510	500	440	510	500	520	470	500
硬度 (JIS)	68	68	70	73	64	70	68	71	66
ピコ摩耗 (INDEX)	100	135	157	172	215	154	150	158	201
ランボーン摩耗									
SLIP率30% (INDEX)	100	145	175	186	211	174	168	176	197
SLIP率50% (INDEX)	100	136	161	171	213	158	148	162	211
発熱テスト									
H.B.U (°C)	40	48	50	61	67	50	47	51	54
加工性	○	×	×	○	×	○	○	○	○

- 【0027】注1) 酸化亜鉛3種：三井金属社製
 注2) ビーズステアリン酸、つばき：日本油脂社製
 注3) サンフレックス6PPD：フレキシス社製
 注4) オゾエース0355：日本精蠟社製
 注5) 金華印微粉硫黄：鶴見化学社製
 注6) サンセラーNSG：三新化学社製

*

	BR1	BR2
シス含量 (wt%)	88	87.9
Mw/Mn	2.3	4.0
粘度(TCP) (cps)	105	111
ML1+4	40	36

注1) BR1 宇部興産 BR150L

注2) BR2 試作品を使用

【0028】

【表2】

【0029】

*

【表3】

	カーボン1	カーボン2	カーボン3	カーボン4
窒素吸着比表面積 N ₂ SA (m ² /g)	140	134	140	165
酸素吸着量 1A (mg/g)	142	125	129	144
N ₂ SA/1A	0.990	1.072	1.085	1.148
ストークスモード径 D _{st} (nm)	83	63	73	80
半値幅 ΔD _{st} (nm)	58	43	47	50

注1) カーボン1、カーボン2、カーボン3、カーボン4はいずれも試作品を使用した。

【0030】そして物性の評価方法は次のとおりである。

(1) 引張試験

JIS K6301の「加硫ゴム物理試験法」によった。

(2) ピコ摩耗試験

ピコ摩耗試験機を用いてASTM D228に準拠して測定した。測定値は標準例の摩耗量を100とした場合の指数〔(標準例の摩耗量) / (試料の摩耗量) × 100〕で示した。数字が大きいほど耐摩耗性が良好である。

(3) ランボーン摩耗試験

ランボーン摩耗試験機を用いて荷重4.5kg、スリップ率30%と50%の条件で測定した。(標準例の摩耗量) × 100 / (試料の摩耗量) で指数表示した。値が

大きいほど耐摩耗性は良好である。

(4) 耐発熱性

グッドリッチ式フレクソ試験機で測定した。初期温度40℃から20分間繰返し圧縮を加えた後の温度変化を測定した。

(5) 加工性

JIS K6300に基づき、ムーニー試験(100℃、ML1+4)を行なった。指数化しており数値が大きいほど良好である。

【0035】比較例1、2はポリブタジエンの分子量分布、Mw/Mnが2.3で本発明の範囲3.5以上から外れるものであり、加工性が劣っている。なお比較例2はカーボンブラックに本発明の範囲内のものを用いており、引張特性、ピコ摩耗およびランボーン摩耗は標準例よりも改善されている。

【0036】比較例3は窒素吸着比表面積（N₂S A）、沃素吸着量（I A）がいずれも高いカーボンブラックを用いており、破断時伸びが低く発熱が高くなっている。

【0037】比較例4はポリブタジエンゴムの配合量が30重量部を超えているので加工性が悪く、また発熱性も高くなっている。

【0038】実施例1～4はいずれも引張特性、耐摩耗性、低発熱性および加工性が総合的に優れた物性が得られる。

【0039】今回開示された実施の形態はすべての点で

例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0040】

【発明の効果】上述のごとく本発明は特定のマイクロ構造で広い分子量分布を有するポリブタジエンゴムをゴム成分に配合するとともに、カーボンブラックに特定の物性のものを使用したため、引張特性を維持しながら耐摩耗性、低発熱性および加工性を改善することができる。